

Patent number: JP4085390
Publication date: 1992-03-18
Inventor: MORI ISAMU; KOBAYASHI YOSHIYUKI
Applicant: CENTRAL GLASS CO LTD
Classification:
- **International:** C01B7/24; C09K13/08; C30B35/00; H01L21/205
- **European:**
Application number: JP19900198709 19900726
Priority number(s): JP19900198709 19900726

Report a data error here

Abstract of JP4085390

PURPOSE:To remove arsenic dirt by a simple dry process by bringing a material having a sediment or deposit of arsenic into contact with fluorine or chlorine fluoride gas at a specified temp. and removing the resulting gas. **CONSTITUTION:**A material (A) having a sediment or a deposit of arsenic, such as those found on the interior parts of CVD apparatus, jigs, etc., is treated with fluorine or chlorine fluoride gas selected from F₂, ClF, ClF₃ and ClF₅ optionally diluted with an inert gas, at 40 deg.C or above, pref. 60 deg.C or above, and the resulting gas is removed. By this means, the arsenic dirt can be removed from the material (A).

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-85390

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)3月18日

C 09 K 13/08
C 01 B 7/24
C 30 B 35/00
H 01 L 21/205

7043-4H
9041-4G
7158-4G
7739-4M

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 フツ素またはフッ化塩素ガスによるヒ素のクリーニング方法

⑯ 特 願 平2-198709

⑰ 出 願 平2(1990)7月28日

⑱ 発 明 者 毛 利 勇 山口県宇部市草江1丁目2-13
⑱ 発 明 者 小 林 義 幸 山口県宇部市東小羽山町4丁目5-2
⑲ 出 願 人 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字神宇部5253番地
⑳ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

明 細 書

1. 発明の名称

フツ素またはフッ化塩素ガスによるヒ素のクリーニング方法

2. 特許請求の範囲

(1) P_2 、 ClP_3 、 ClP_2 、 ClP のうち少なくとも1種以上を含むガスを、系内の温度が40℃以上になるような条件で、ヒ素の堆積物または付着物を含む材料と接触させ、生成ガスを除去することを特徴とするフツ素またはフッ化塩素ガスによるヒ素のクリーニング方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、半導体分野においてCVD装置等の内部に付着するヒ素の堆積物または付着物を、フツ素またはフッ化塩素系のガスを用いてクリーニングする方法に関するものである。

〔従来技術〕

従来よりヒ素またはその化合物は、半導体分野

において広範に利用されている。例えば、ヒ素の化合物であるアルレン(AsH_3)を例にとれば、シリコンIC製造におけるドーピングガス、化合物半導体におけるエピタキシャル原料等に利用されている。特に、化合物半導体は赤外LED(発光ダイオード)、通信用LED、半導体レーザー、太陽電池、PBT(電界効果トランジスタ)ICの材料としてその需要は益々増大していくものと考えられる。ところで上記工程においては、ガス状のヒ素化合物を用いるので、目的物以外の反応容器、治具、配気管等の製造装置部材にヒ素が付着する。

現在、ヒ素が付着した装置部材の洗浄は、装置を解体後、湿式法による酸洗浄や物理的に取り除く方法がとられている。しかし、ヒ素やその化合物は慣性中毒を引き起こす毒物であるため、その取り扱いに注意を要し、一旦装置を解体しなければならぬ従来法によるクリーニングは好ましくない。又プロセスの簡便化という観点からも、従来慣われている湿式であれば、装置の分解、洗浄、乾燥、組み立てのように数多くの工程を踏まねば

特開平4-85390 (2)

ならず、改善の余地がある。

【問題点を解決するための具体的手段】

本発明者らは、上記従来法の問題点に鑑み簡易な乾式法でのクリーニング法について鋭意検討の結果、上記堆積物、付着物の除去にフッ化炭素ガスが有効であることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、 F_2 、 ClF 、 ClF_3 、 ClF_5 のうち少なくとも1種以上を含有するガスを、系内の温度が40℃以上になるような条件で、ヒ素の堆積物または付着物を含有した材料と接触させ、生成ガスを除去することを特徴とするフッ素またはフッ化炭素ガスによるヒ素のクリーニング方法を提供するものである。

本発明でクリーニングできるのは単体のヒ素であり、普通はCVD装置等の内部や器具等に灰白色の粉末や膜状物として付着している。これらは、あまり硬度の高くないものであるため、物理的にも取り除くことができるが、前述したようにヒ素自体有毒であるので、装置そのものを解体せずに

ガスを導入して取り除く方法が望ましい。本発明では後述するような理由から、前記したフッ素またはフッ化炭素ガスを使用してその時の雰囲気温度を上げることにより、簡単に取り除くことができることがわかった。

従来、ヒ素はフッ素と反応して AsF_5 ガスを生成することが知られているが、本発明者がフッ素またはフッ化炭素ガスとの反応を試みたところ常温で液体の AsF_5 だけでなく、常温では固体状の化合物が生成することがわかった。すなわち、ヒ素との反応で、反応容器の器壁に白色の膜状物が析出し、この化合物はフッ素またはフッ化炭素雰囲気中でも安定であった。この化合物の元素分析やその含有量の測定を行ったところ $As:F=1:3 \sim 5$ の重量割合で含まれていることがわかった。 As と F の化合物としては、 AsF_5 の他に AsF_3 が知られているが、 AsF_3 は常温で液体でありこの化合物とは異なるため、本発明で生成する化合物が何であるかは、はっきりわからない。

しかし、この化合物を除去する方法について後

計したところ、雰囲気温度を40℃以上、好ましくは60℃以上に加熱することによって容易にガス化し、このガスを除去することにより膜状物を除去できることがわかった。すなわち、40℃以上でも充分除去できるが除去に多少時間がかかるため、さらに温度を上げて60℃以上とすればより迅速に除去できることがわかった。

以上の結果をもとに検討を進めた結果より、本発明をさらに詳しく説明すると次のようになる。

すなわち本発明で使用するガスは、 F_2 、 ClF 、 ClF_3 、 ClF_5 であり、これらは単独で使用しても2種以上を混合して使用してもよいが、 F_2 または ClF_3 を単独で使用するか、または主成分として使用するのが好ましい。また、これも F_2 またはフッ化炭素ガスはそのまま装置内に導入してクリーニングを行ってもよいが、100%のままで使用すると反応熱が高すぎるので、普通は窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスで希釈して使用するのが好ましく、その時の温度は、5～20vol%の範囲が好ましい。

ガス濃度が上記範囲より低い場合、反応速度が低すぎるためクリーニングに時間がかかり好ましくない。一方、上記範囲より高いと、反応による発熱のため周囲部材の温度が上がりすぎるため、周囲の部材に影響がでる可能性があり、好ましくない。

クリーニングの方法としては、一定の温度、流速で装置内にガスを流通させるいわゆる流通式か、または装置内に上記ガスを封入して一定の温度に保ついわゆる静置式かの二つの方法をとることができるが、静置式の場合は発生するガスを系内から取り除く必要がある。そのためには、普通真空排気すればよい。ただ、静置式の場合は容器の大きさにもよるが、反応過程で系内の反応ガスが消費されるため補給しなければならない場合もあり、流通式の方がより簡単に実施できる。

この場合の系内の温度は、上述したように40℃以上、好ましくは60℃以上である。ただ、クリーニングの安全性しなければならないのは、クリーニング系内の温度は高くても外気と接している場

特開平4-85390 (8)

所は冷却されやすいため、容器の器壁に上述した固体が析出しやすくなるので、器壁の温度が40℃以上になるような条件でクリーニングを行う必要がある。

このように本発明の方法に、CVD 装置の部材や治具などに堆積、付着したときに対し、装置を分解することなく、不活性ガスで希釈された混合ガスを装置内に導入し、40℃以上の温度に保つことにより簡単にのりごきすることができる。

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

実施例 1

GeAs化合物半導体製造用MOCVD装置および排気管内に付着した物質を採取し、蛍光X線により元素分析したところほぼ100 wt%はAsであった。

このようにして採取したAsの粉末および粉末を無アルカリガラス製ボート中に約1gとり、石英反応容器中に設置した。室温20℃の条件下で反応容器内部を 5×10^{-4} Torrまで真空排気した後、 ClF_3 (99vol%以上) ガスをその流量50cc/min、

Ar流量450 cc/minで760 Torrになるまでゆっくり導入、封入した。

この過程で、ガス圧が580 Torrに達した後、急激な温度上昇を伴いながら激しく反応し、ボート中のAsは速やかに気化した。この時、試料の温度は一時的に800℃以上となった。この反応の後、反応容器の壁には、白色の固体が膜状に付着した。

そこで、反応により生成するもののガス成分につき分析をおこなった。まず、本実施例により生成したガスを排気ラインを通してガスセルに導きIRによる赤外線吸収の測定を行った。また、反応ガスを水酸化ナトリウム溶液に吸収させた後、誘導アラズマ蛍光分析装置（以後、ICPと略称する。）およびフッ素イオンメーターにより元素分析と元素含有量の測定を行った。その結果、反応生成ガスは五フッ化ヒ素であることがわかった。

次に、反応時に生成する白色の膜状体につき、その測定を試みた。ガスセル中でAsと ClF_3 の反応を行った後、残留したガスを系内から追い出し

セル表面に付着した白色の膜状体をIRによって分析したところ、As-Fの吸収波長が測定された。

ドライボックス内でこの白色の膜状体を水酸化ナトリウムに溶解させ、ICPおよびイオンフッ素メーターで元素分析および元素含有量の測定を行ったところ、AsとFの元素含有量の比は約1:3〜6であり、このことから、本実施例の反応によりAsとFの比が約3〜6の固相化合物が生成することがわかった。

実施例 3〜4

実施例1で用いたものと同様のAsおよび反応容器を用いて、第1表に示す組成に ClF_3 ガスをArで希釈し、20℃、ガスの全圧760 Torrで実施例1と同様の反応を実施した。その時の処理速度も同様に第1表に示す。第1表からわかる通り、処理時間は異なるが、いずれもボート内の粉末を完全に気化させることができた。反応後は、実施例1と同様の石英反応容器の器壁には、白色の固体が膜状に付着していた。

実施例 5

実施例1と同様の場所からサンプリングした膜状のものを選択して、窒素ガスで希釈した ClF_3 ガスを20℃、全圧760 Torrになるよう、 ClF_3 流量50cc/min、Ar流量950 cc/min (ClF_3 濃度: 5 vol%) で処理させたところ、第1表に示す処理速度で石英ボート中のAsは気化、分解した。反応後は、実施例1と同様の石英反応容器の器壁には、白色の固体が膜状に付着していた。

実施例 6

実施例1〜5で生成した白色膜状体の除去法の検討を行った。実施例5の反応の後、系内の反応ガスを充分真空排気し、Arガスとの置換も充分に行った後、大気を導入したところ白色の気体は分解し、蒸気を発生した。

上記処理の後、容器の温度を100℃に上げ真空排気したところ、付着した膜状物は完全になくなった。大気処理の後、発生した蒸気をIRにより分析したところ、HFであることがわかった。

これより、本実施例のような処理を行えばAsの除去はできるが、腐食性のフッ酸を生成するため

特開平4-85390 (4)

好ましくないことがわかった。

実施例 7

実施例 6 と同様、生成した膜状物の除去を試みた。

実施例 6 と同様の反応を行った後、同様に系内の反応ガスを充分真空静置し、Ar ガスとの置換も充分に行った後、そのまま Ar 雰囲気中で容器を 40℃ に加熱したところ、白色膜状物は速やかに気化し、除去できた。この時、容器の器壁も 40℃ になるよう加熱を行った。

実施例 8

実施例 1 で使用したのと同じもの石英ボート内に入れた後、反応容器温度および器壁の温度を 40℃ に加熱し、 ClF_3 ガスを全圧 500 Torr で ClF_3 流量 100 cc/min、置換流量 900 cc/min (ClF_3 濃度: 10 vol%) で流通させたところ、反応容器の器壁に白色の膜状物を生成することなく As を完全に除去できた。

実施例 9

実施例 1 で使用したのと同じもの石英ボート

内に入れた後、反応容器の温度および器壁の温度を 40℃ に加熱し、 F_2 ガスを全圧 760 Torr で F_2 流量 50 cc/min、Ar 流量 450 cc/min (ClF_3 濃度: 10 vol%) で流通させたところ、反応容器の器壁に白色の膜状物を生成することなく As を完全に除去できた。

実施例 10

化合物半導体製造用の CVD 装置チャンバー内に約 0.5 mm の厚みで膜状に堆積物が付着していた。

この堆積物を分析したところ、99wt% 以上がヒ素であった。

上記チャンバー内に全圧 760 Torr、系内の温度 50℃ で ClF_3 と置換の混合ガスを、 ClF_3 の流量: 100 cc/min、置換: 100 cc/min で流通させたところ、約 50 分でチャンバー内のヒ素をほぼ全量除去することができた。

この時、チャンバーの器壁に析出物が付着するのを防ぐため、温水で 50℃ に保温した。

(以下省略)



実施例	容器内温度 (℃)	ガスの全圧 (Torr)	ClF_3 (F_2) 濃度 (vol%)	処理速度 (g/min)
実施例 2	20	760	1	3.0×10^{-6}
実施例 3	20	760	5	1.5×10^{-6}
実施例 4	20	760	10	2.2×10^{-6}
実施例 5	20	760	5	5.6×10^{-6}
実施例 8	40	500	10	-----
実施例 9	40	760	10	6.5×10^{-6}

【発明の効果】

フッ化導電ガスまたはフッ素をグリーンングガスとして反応容器内に析出したヒ素をグリーンングする方法において、40℃ 以上の温度で種々の反応容器内または積層等に堆積または付着したヒ素に前述のガスを接触させ、生成するガスを除去することにより、上記ヒ素を簡単に取り除き、グリーンングすることができるという効果を奏する。

特許出願人 セントラル硝子株式会社

代理人 弁護士 坂本 栄一

